

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 34 385 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**G 03 C 7/392**  
G 03 C 1/08  
G 03 C 1/34  
// C 07 D 277/64,  
277/72,257/04,  
417/10,513/02

⑳ Aktenzeichen: 196 34 385.2  
㉑ Anmeldetag: 26. 8. 96  
㉒ Offenlegungstag: 31. 7. 97

DE 196 34 385 A 1

⑥ Innere Priorität:

196 02 749.7 26.01.96

⑦ Anmelder:

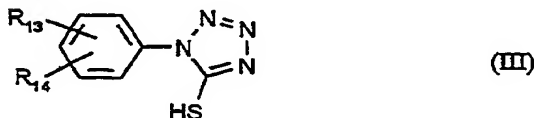
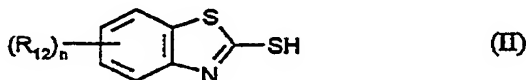
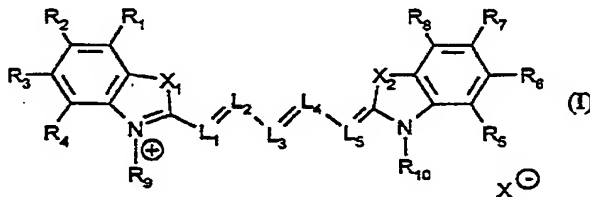
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦ Erfinder:

Ly, Cuong, Dr., 50858 Köln, DE; Schmidt, Wolfgang,  
Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE; Mücke, Bruno,  
Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE; Mißfeldt,  
Michael, Dr., 42799 Leichlingen, DE

⑤4 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

⑤ Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer Silberhalogenidemulsions-schicht, die einen Sensibilisator der Formel (I), einen Stabilisator der Formel (II) und einen Stabilisator der Formel (III)



enthält, worin R<sub>1</sub> bis R<sub>14</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sup>±</sup>, L<sub>1</sub> bis L<sub>5</sub> und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, zeichnet sich durch verbesserte Lagerstabilität aus.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen zu entnehmen

DE 196 34 385 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit großer Empfindlichkeit und guter Lagerstabilität.

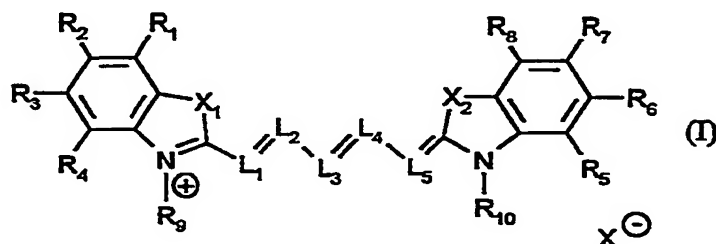
Insbesondere betrifft die Erfindung ein farbfotografisches Papier, das bei Lagerung im Temperaturbereich von 20 bis 50°C keine sensitometrische Veränderung zeigt und daher im Zeitraum zwischen Herstellung und Verarbeitung nicht kühl gelagert werden braucht.

Farbfotografisches Papier wird in wenigen Produktionsstätten hergestellt, von dort in alle Welt versandt und schließlich durch Belichtung und Verarbeitung zu farbfotografischen Abzügen (Prints) verarbeitet. Zwischen Herstellung und Verarbeitung wird das Material unterschiedlich lange und bei den unterschiedlichsten Bedingungen gelagert. Vom Hersteller vorgeschriebene Kühlagerung und Kühltransporte verursachen nicht nur hohe Kosten, sondern werden auch häufig nicht eingehalten. Dies wirkt sich mindernd auf die Qualität der Farbabzüge aus und führt zu Reklamationen.

Es besteht daher das Bedürfnis, farbfotografische Materialien, insbesondere farbfotografisches Papier herzustellen, das der Kühlagerung nicht bedarf und auch über einen längeren Zeitraum bei 20 bis 50°C gelagert keine sensitometrischen Veränderungen insbesondere in den rotempfindlichen Schichten zeigt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß diese Aufgabe mit einer Kombination eines bestimmten Rotsensibilisators und wenigstens 2 bestimmten Stabilisatoren gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion einen Sensibilisator der Formel (I), einen Stabilisator der Formel (II) und einen Stabilisator der Formel (III) enthält:



worin

R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> H, CH<sub>3</sub>, Cl, F oder OCH<sub>3</sub> oder

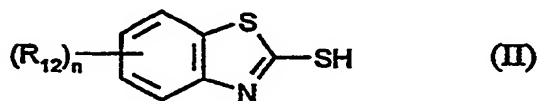
R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> bzw. R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> bzw. R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> bzw. R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> die restlichen Glieder eines carbocyclischen Ringsystem, X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> O, S, Se oder N—R<sub>11</sub>,

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder R<sub>9</sub> zusammen mit L<sub>1</sub> bzw. R<sub>10</sub> zusammen mit L<sub>5</sub> die restlichen Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ringes,

L<sub>1</sub> bis L<sub>5</sub> gegebenenfalls substituierte Methingruppen oder L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> und L<sub>4</sub> zusammen die Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes,

R<sub>11</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl und

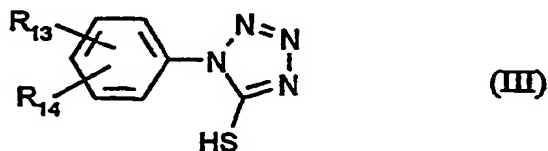
X<sup>⊖</sup> ein für den Ladungsausgleich notwendiges Anion bedeuten;



worin

R<sub>12</sub> einen Substituenten und

n eine Zahl 1, 2 oder 3 bedeuten;



worin

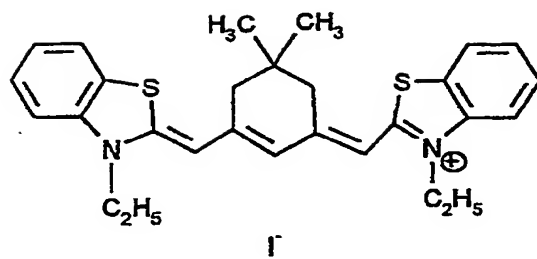
R<sub>13</sub> H, CH<sub>3</sub> oder OCH<sub>3</sub>,

R<sub>14</sub> H, OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NHCO—R<sub>15</sub>, COOR<sub>15</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder NHCONH<sub>2</sub> und

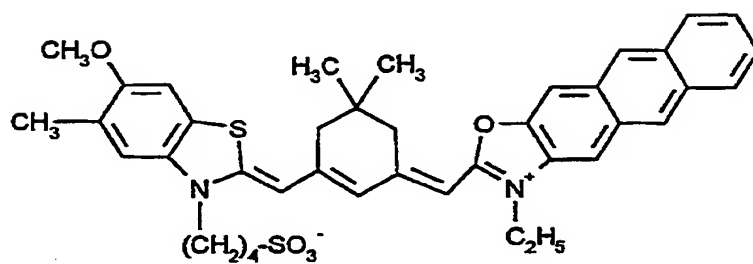
R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

Geeignete Verbindungen der Formel (I) sind:

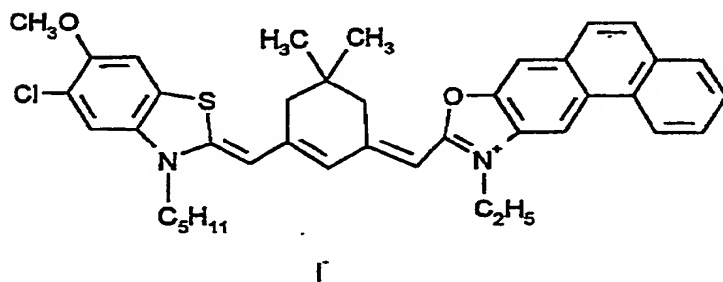
I-1

I<sup>-</sup>

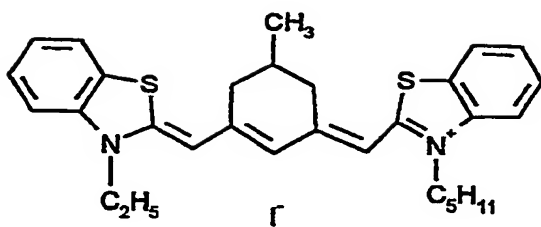
I-2



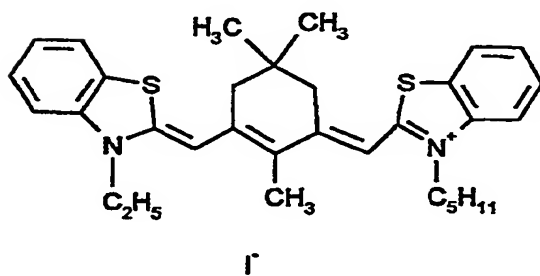
I-3

I<sup>-</sup>

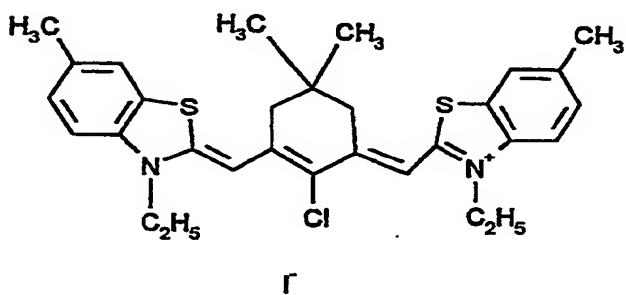
I-4



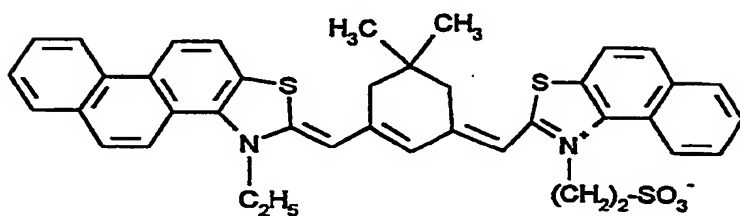
I-5



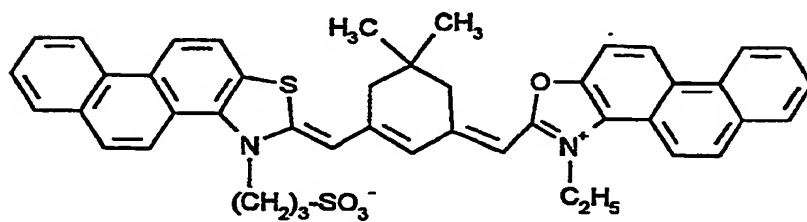
I-6



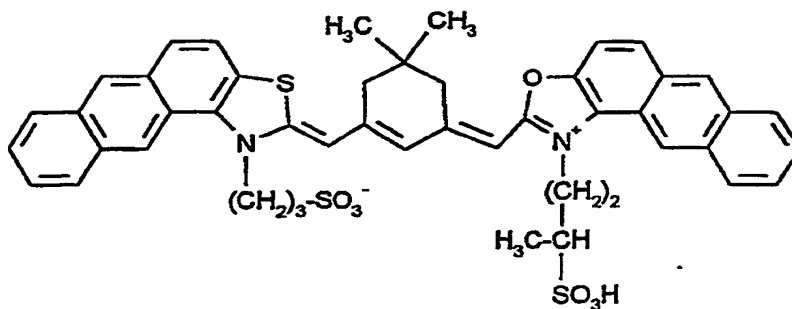
I-7



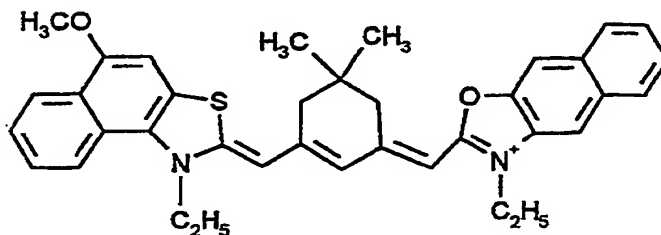
I-8



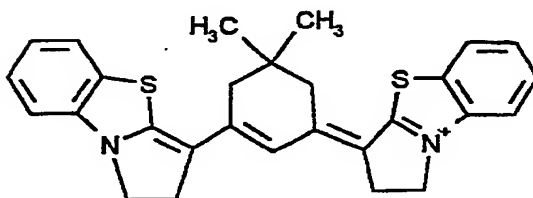
I-9



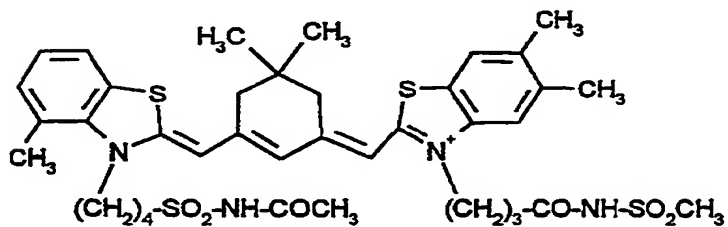
I-10



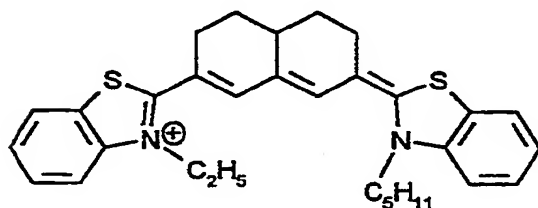
I-11



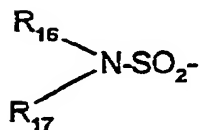
I-12



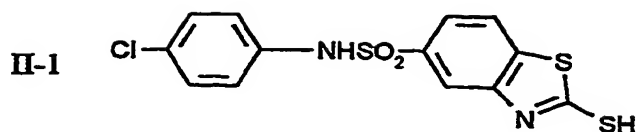
I-13



Als Stabilisatoren der Formel (II) sind insbesondere solche geeignet, in denen  $R_{12}$  die Bedeutung



hat und  
 $R_{16}$  und  $R_{17}$  unabhängig voneinander H, Cl,  $C_1 - C_4$ -Alkyl, Phenyl oder Chlorphenyl bedeuten.  
 Besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel



Geeignete Verbindungen der Formel (III) sind die folgenden:

	$R_{13}$	$R_{14}$
III-1	H	H
III-2	H	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>
III-3	H	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>
III-4	H	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>
III-5	H	<i>o</i> -OH
III-6	H	<i>m</i> -OH
III-7	H	<i>p</i> -OH
III-8	H	<i>m</i> -NHCOCH <sub>3</sub>
III-9	H	<i>p</i> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
III-10	H	<i>p</i> -COOH
III-11	H	<i>m</i> -NHCONH <sub>2</sub>
III-12	H	<i>p</i> -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
III-13	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>

Die Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) werden pro kg AgNO<sub>3</sub> der betreffenden Emulsion in folgenden Mengen vorzugsweise angewandt:

(I): 50 bis 500 mg; insbesondere 100 bis 250 mg

(II): 1000 bis 5 000 mg; insbesondere 1000 bis 3 000 mg

(III): 50 bis 2 000 mg; insbesondere 50 bis 1 000 mg.

Die Verbindungen der Formeln (I) bis (III) werden insbesondere nach der chemischen Reifung zugegeben, Verbindung (III) gegebenenfalls auch während der chemischen Reifung.

Die erfindungsgemäße Kombination von Sensibilisator und Stabilisatoren ist besonders bei Silberhalogenidemulsionen wirksam, die aus wenigstens 95 mol-% AgCl bestehen und insbesondere iodidfrei sind. Der Rest zu 100 mol-% ist vorzugsweise AgBr. Ihre Korngröße beträgt bevorzugt 0,2 bis 1,0 µm, insbesondere 0,3 bis 0,6 µm. Die Silberhalogenidkörner sind vorzugsweise kubisch; sie weisen insbesondere eine enge (monodisperse) Korngrößenverteilung auf.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rottempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rottempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grün empfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche,

gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183—193 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rottempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbreaktionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

Das fotografische Material kann weiterhin Uv-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

#### Beispiele

#### Emulsion A

Es werden die folgenden Lösungen jeweils mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

## Lösung 1:

4 000 g Wasser  
500 g Gelatine

## Lösung 2:

6 700 g Wasser  
1 300 g NaCl  
0,4 mg  $K_2IrCl_6$   
0,2 mg  $Na_3RhCl_6$

## Lösung 3:

6 500 g Wasser  
3 600 g  $AgNO_3$

Lösung 2 und 3 werden bei 45°C im Lauf von 70 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 1 gegeben. Es wird eine Silberchloridemulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm erhalten. Das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird in bekannter Weise ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine redispersiert, daß das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt. Die Emulsion enthält pro kg 1,5 mol Silberhalogenid. Die Emulsion wird mengengleich in 4 Portionen geteilt (jede Portion enthält 900 g  $AgNO_3$ ) und wie folgt chemisch gereift und sensibilisiert:

## Reifung (A-1)

Die Emulsion wird bei einem pH von 5,3 mit 18 µmol Gold(III)chlorid/Mol Ag und 7 µmol  $Na_2S_2O_3$ /Mol Ag bei einer Temperatur von 70°C in 3 h gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 50°C mit 200 mg der Verbindung (I-7)/kg Ag spektral sensibilisiert und mit 2 g der Verbindung (II-1)/kg Ag stabilisiert.

## Reifung (A-2)

Die chemische Reifung erfolgt wie bei Emulsion (A-1). Jedoch werden 5 Minuten nach Zugabe von  $Na_2S_2O_3$  50 mg der Verbindung (III-4) zugesetzt. Danach erfolgen Sensibilisierung und Stabilisierung wie bei (A-1).

## Reifung (A-3)

Wie (A-2), jedoch mit 200 mg der Verbindung (III-4).

## Fotografische Prüfung der Emulsionen

Es wird ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit folgenden Schichten auf einem polyethylenbeschichteten Papierträger hergestellt:

## 1. Schicht (rotempfindlich, blaugrünkuppelnd):

Emulsion A-1 entsprechend	0,30 g/m <sup>2</sup> $AgNO_3$
Blaugrünkuppler C-1	0,42 g/m <sup>2</sup>
Trikresylphosphat	0,42 g/m <sup>2</sup>

## 2. Schicht (Schutzschicht)

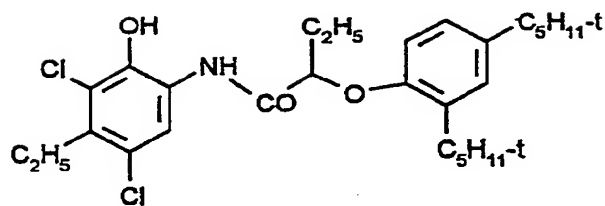
Gelatine	1,60 g/m <sup>2</sup>
----------	-----------------------

## 3. Schicht (Härtungsschicht):

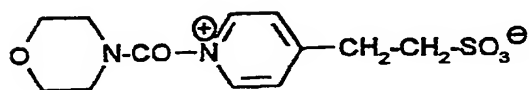
Härtungsmittel H-1	0,20 g/m <sup>2</sup>
--------------------	-----------------------

Das Material wird durch einen Stufenkeil 40 ms belichtet und im Prozeß AP 94 verarbeitet.

C-1



H-1



Die erzielten sensitometrischen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 dargestellt.

Tabelle 1

Rei- fung		Verbin- dung (III-4) mg/kg Ag	Verbin- dung (I-7) mg/kg Ag	Verbin- dung (II-1) mg/kg Ag	D <sub>min</sub>	logLt	γ1	γ2
(A-1)	Vergleich	0	200	2000	0,88	1,417	2,31	4,67
(A-2)	Erfindung	50	200	2000	0,86	1,470	2,36	4,67
(A-3)	Erfindung	200	200	2000	0,85	1,490	2,31	4,50

D<sub>min</sub> Schleier nach 1 Tag

logLt Empfindlichkeit nach 1 Tag

γ1 Schwellengradation nach 1 Tag

γ2 Schultergradation nach 1 Tag

Tabelle 2

Rei- fung		Verbin- dung (III-4) mg/kg Ag	Verbin- dung (I-7) mg/kg Ag	Verbindung (II-1) mg/kg Ag	$\Delta D_{min}$	$\Delta \log I_t$	$\Delta \gamma_1$	$\Delta \gamma_2$
(A-1)	Vergleich	0	200	2000	0,03	0,047	-0,25	-0,35
(A-2)	Erfindung	50	200	2000	0,03	0,020	-0,15	-0,21
(A-3)	Erfindung	200	200	2000	0,03	-0,008	-0,08	-0,15

$\Delta D_{min}$  Schleier nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Schleier nach 1 Tag  
 $\Delta \log I_t$  Empfindlichkeit nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Empfindlichkeit nach 1 Tag

$\Delta \gamma_1$  Schwellengradation nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Schwellengradation nach 1 Tag

$\Delta \gamma_2$  Schultergradation nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Schultergradation nach 1 Tag

Tabelle 3

Rei- fung		Verbin- dung (III-4) mg/kg Ag	Verbin- dung (I-7) mg/kg Ag	Verbindung (II-1) mg/kg Ag	$\Delta D_{min}$	$\Delta \log I_t$	$\Delta \gamma_1$	$\Delta \gamma_2$
(A-1)	Vergleich	0	200	2000	0,07	0,024	-0,08	-0,15
(A-2)	Erfindung	50	200	2000	0,06	0,011	-0,05	-0,10
(A-3)	Erfindung	200	200	2000	0,04	-0,005	-0,03	-0,04

$\Delta D_{min}$  Schleier nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Schleier nach 1 Tag  
 $\Delta \log I_t$  Empfindlichkeit nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Empfindlichkeit nach 1 Tag

$\Delta \gamma_1$  Schwellengradation nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Schwellengradation nach 1 Tag

$\Delta \gamma_2$  Schultergradation nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Schultergradation nach 1 Tag

## Emulsion B

Die Emulsion B wird hergestellt und verarbeitet wie Emulsion A, jedoch mit dem Unterschied, daß der Lösung 2 kein  $Na_3RhCl_6$  zugesetzt wird. Nach der Redispersierung enthält die Emulsion enthält pro kg 1,5 mol Silberhalogenid. Die Emulsion wird bei einem pH von 5,3 mit 9  $\mu\text{mol}$  Gold(III)chlorid/Mol Ag und 7  $\mu\text{mol}$   $Na_2S_2O_3$ /Mol Ag bei einer Temperatur von 70°C in 3 h gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion mengengleich in 8 Portionen geteilt (jede Portion enthält 450 g  $AgNO_3$ ) und wie folgt spektralsensibilisiert:

## Reifung (B-1)

Die Emulsion B wird bei 50°C mit 150 mg der Verbindung (I-1)/kg Ag spektral sensibilisiert und mit 2 g der Verbindung (II-1)/kg Ag stabilisiert.

## Reifung (B-2)

Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei Reifung (B-1), jedoch werden 10 Minuten nach Zugabe von Verbindung (II-1) zusätzlich noch 400 mg der Verbindung (III-8)/kg Ag zugesetzt.

## Reifung (B-3) bis Reifung (B-7)

Die Mengen der Verbindungen (II-1) und (III-8) wurden entsprechend Tabellen 4 bis 6 variiert.  
Die fotografische Prüfung erfolgte analog Emulsionen A-1 bis A-3.  
Die erzielten sensitometrischen Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 6 dargestellt.

Tabelle 4

Rei- fung		Verbindung (I-1) mg/kg Ag	Verbindung (II-1) mg/kg Ag	Verbindung (III-8) mg/kg Ag	D <sub>min</sub>	logI <sub>t</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
(B-1)	Vergleich	150	2000	0	0,90	1,750	1,78	3,82
(B-2)	Erfindung	150	2000	400	0,89	1,621	1,70	3,62
(B-3)	Erfindung	150	1500	400	0,91	1,730	1,75	3,75
(B-4)	Erfindung	150	1500	800	0,88	1,563	1,65	3,45
(B-5)	Erfindung	150	1000	800	0,90	1,726	1,76	3,80
(B-6)	Vergleich	150	500	1200	0,88	1,304	1,56	2,94
(B-7)	Vergleich	150	0	1200	0,93	1,580	1,70	3,51

D<sub>min</sub> Schleier nach 1 Tag

logI<sub>t</sub> Empfindlichkeit nach 1 Tag

γ<sub>1</sub> Schwellengradation nach 1 Tag

γ<sub>2</sub> Schultergradation nach 1 Tag

Tabelle 5

Rei- fung		Verbin- dung (I-1) mg/kg Ag	Verbindung (II-1) mg/kg Ag	Verbindung (III-8) mg/kg Ag	$\Delta D_{min}$	$\Delta \log I_t$	$\Delta \gamma_1$	$\Delta \gamma_2$
(B-1)	Vergleich	150	2000	0	0,04	0,050	-0,15	-0,22
(B-2)	Erfindung	150	2000	400	0,02	0,044	-0,07	-0,13
(B-3)	Erfindung	150	1500	400	0,03	0,048	-0,09	-0,17
(B-4)	Erfindung	150	1500	800	0,02	0,039	-0,05	-0,09
(B-5)	Erfindung	150	1000	800	0,04	0,052	-0,06	-0,10
(B-6)	Vergleich	150	500	1200	0,03	0,040	-0,03	-0,08
(B-7)	Vergleich	150	0	1200	0,07	0,076	-0,06	-0,11

$\Delta D_{min}$  Schleier nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Schleier nach 1 Tag  
 $\Delta \log I_t$  Empfindlichkeit nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Empfindlichkeit nach 1 Tag

$\Delta \gamma_1$  Schwellengradation nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Schwellengradation nach 1 Tag

$\Delta \gamma_2$  Schultergradation nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C abzüglich Schulteremulsion nach 1 Tag

Tabelle 6

Rei- fung		Verbin- dung (I-1) mg/kg Ag	Verbin- dung (II-1) mg/kg Ag	Verbindung (III-8) mg/kg Ag	$\Delta D_{min}$	$\Delta \log I.t$	$\Delta \gamma 1$	$\Delta \gamma 2$
(B-1)	Vergleich	150	2000	0	0,05	0,031	-0,10	-0,32
(B-2)	Erfindung	150	2000	400	0,03	0,025	-0,04	-0,09
(B-3)	Erfindung	150	1500	400	0,04	0,027	-0,05	-0,11
(B-4)	Erfindung	150	1500	800	0,03	0,027	-0,01	-0,04
(B-5)	Erfindung	150	1000	800	0,04	0,035	0,01	-0,08
(B-6)	Vergleich	150	500	1200	0,04	0,039	0,10	0,14
(B-7)	Vergleich	150	0	1200	0,08	0,060	-0,05	-0,10

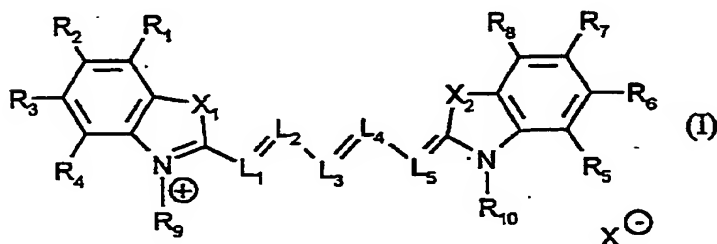
$\Delta D_{min}$  Schleier nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Schleier nach 1 Tag  
 $\Delta \log I.t$  Empfindlichkeit nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Empfindlichkeit nach 1 Tag

$\Delta \gamma 1$  Schwellengradation nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Schwellengradation nach 1 Tag

$\Delta \gamma 2$  Schultergradation nach 6 Monaten Lagerung bei 23°C abzüglich Schultergradation nach 1 Tag

#### Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion einen Sensibilisator der Formel (I), einen Stabilisator der Formel (II) in einer Menge von 1000 bis 5000 mg/kg Ag und einen Stabilisator der Formel (III) in einer Menge von 50 bis 2000 mg/kg Ag enthält:



worin

R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> H, CH<sub>3</sub>, Cl, F oder OCH<sub>3</sub> oder

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> bzw. R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> bzw. R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> bzw. R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> die restlichen Glieder eines carbocyclischen Ringsystem,

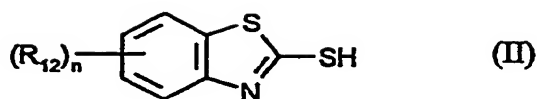
X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> O, S, Se oder N—R<sub>11</sub>,

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder R<sub>9</sub> zusammen mit L<sub>1</sub> bzw. R<sub>10</sub> zusammen mit L<sub>5</sub> die restlichen Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ringes,

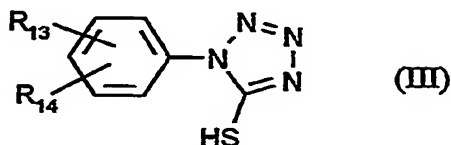
L<sub>1</sub> bis L<sub>5</sub> gegebenenfalls substituierte Methingruppen oder L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> und L<sub>4</sub> zusammen die Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes,

R<sub>11</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl und

X<sup>⊖</sup> ein für den Ladungsausgleich notwendiges Anion bedeuten;



worin  
 $R_{12}$  einen Substituenten und  
 $n$  eine Zahl 1, 2 oder 3 bedeuten;



worin  
 $R_{13}$  H,  $CH_3$  oder  $OCH_3$ ,  
 $R_{14}$  H, OH,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ,  $NHCO-R_{15}$ ,  $COOR_{15}$ ,  $SO_2NH_2$  oder  $NHCONH_2$  und  
 $R_{15}$   $C_1-C_4$ -Alkyl bedeuten.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid der Silberhalogenidemulsion aus wenigstens 95 mol-% AgCl besteht.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensibilisator der Formel I in einer Menge von 50 bis 500 mg/kg Silber der betreffenden Silberhalogenidemulsion eingesetzt wird.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Mengen pro kg Silber der betreffenden Silberhalogenidemulsion eingesetzt werden:

Sensibilisator der Formel I: 100 bis 250 mg  
 Stabilisator der Formel II: 1000 bis 3000 mg  
 Stabilisator der Formel III: 50 bis 1000 mg.